

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Keemia instituut

Kolloid- ja keskkonnakeemia õppetool

Roberta Sibul

HAPNIKU REDUTSEERUMINE KUULVESKI MEETODIL VALMISTATUD LÄMMASTIKUGA DOPEERITUD SÜSINIKMATERJALIDEL

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendajad: dots Kaido Tammeveski

Elo Kibena-Pöldsepp, PhD

Sander Ratso, MSc

Tartu 2018

Infoleht

Hapniku redutseerumine kuulveski meetodil valmistatud lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalidel

Käesolevas töös uuriti hapniku redutseerumist lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalidel (grafiit, grafeenoksiid, kommertsiaalselt kättesaadav grafeen) aluselises keskkonnas. N-dopeeritud katalüsaatorite sünteesil kasutati uudse lähenemisviisina süsinikmaterjalide kuulveskis jahvatamist ditsüaandiamiidi juuresolekul. Samuti uuriti töös sideaine (Nafioni) mõju nii dopeerimata kui ka dopeeritud materjalidele. Katalüsaatormaterjalide iseloomustamiseks kasutati kõrglahutusega skaneerivat elektronmikroskoopiat, röntgenfotoelektronspektroskoopiat, lämmastiku adsorptsiooni analüüsi, induktiivsidestunud plasma massispektromeetriat ja pöörleva ketaselektroodi meetodit. Tulemustest selgus, et kõik lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalid olid kõrgema aktiivsusega kui dopeerimata süsinikmaterjalid. Lisaks täheldati, et Nafioni kasutamine inhibeeris nii dopeerimata kui ka N-dopeeritud grafiidi aktiivsust hapniku redutseerumisel.

Märksõnad: elektrokatalüüs, lämmastikuga dopeerimine, hapniku redutseerumine, grafeen

CERCS klassifikatsioon: P401 Elektrokeemia

Oxygen reduction on carbon materials doped with nitrogen prepared by ball-milling

In this work, oxygen reduction on nitrogen-doped carbon materials (graphite, graphene oxide, commercially available graphene) in alkaline solution was studied. The novelty of this work is that ball-milling of a carbon material in the presence of dicyandiamide was used to synthesise N-doped catalysts. In addition, the effect of using an ionomer binder (Nafion) for doped and undoped materials was examined. The catalyst materials were characterised by high-resolution scanning electron microscopy (HR-SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), N₂ adsorption analysis, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and rotating disk electrode (RDE) method. The results showed that all nitrogen-doped materials exhibited higher electrocatalytic activity than undoped materials. It was also noted that using Nafion resulted in lower oxygen reduction activity for both nitrogen-doped and undoped graphite.

Keywords: electrocatalysis, nitrogen doping, oxygen reduction, graphene

CERCS classification: P401 Electrochemistry

Sisukord

Sissejuhatus	4
1. Kirjanduse ülevaade	5
1.1 Hapniku redutseerumine	5
1.2 Süsinikmaterjalid kui katalüsaatorid hapniku redutseerumisel	5
1.2.1 Grafiit	6
1.2.2 Grafeen ja grafeenoksiid	6
1.2.3 Süsinikmaterjalide dopeerimine heteroaatomiga	7
1.3 Katalüsaatormaterjali valmistamine kuulveski meetodil	8
2. Eksperimentaalne osa	10
2.1 Grafeenoksiidi ja lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalide süntees.....	10
2.2 Katalüsaatormaterjalide pinnauuringud	10
2.3 Elektrokeemilised mõõtmised	11
3. Tulemused ja arutelu	12
3.1 Dopeerimata ja lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalide pinnauuringud	12
3.2 Hapniku redutseerumine dopeerimata ja lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalidel	15
3.2.1 Stabiilsustest.....	19
3.2.2 Nafioni mõju katalüsaatori elektrokatalüütilisele aktiivsusele.....	20
Kokkuvõte	22
Summary	23
Kasutatud kirjandus.....	24
Lisad	29

Sissejuhatus

Rahvaarvu ja elatustaseme tõusust tulenevalt on kasvanud ka energia tarbimine. Proovitakse leida erinevaid viise, et pakkuda inimestele kättesaadavat ja võimalikult keskkonnasõbralikku energiat. Üheks energia muundamise võimaluseks on kütuseelemendi kasutamine. Kütuseelement on seade, mis muundab keemilise energia elektrienergiaks. Selle kasutamist piirab asjaolu, et seadme katoodil toimuv hapniku redutseerumisprotsess kulgeb tulenevalt hapnikuaatomite vahel olevast tugevast kaksiksidemest väga aeglaselt ja seega on reaktsiooni kiirendamiseks vaja kasutada võimalikult head katalüsaatorit.

Üheks suunaks uute katalüsaatorite otsingul on süsinikmaterjalid. Elektrokatalüütilise aktiivsuse suurendamiseks on süsinikmaterjale dopeeritud erinevate heteroaatomitega, eelkõige lämmastikuga. Enamasti toimub materjalide dopeerimine n-ö märgmeetodil, kus komponendid segatakse kokku suspensiooniks ning töödeldakse ultraheliga. Selline sünteesimeetod võib vähendada sünteesi saagist, nõuab palju aega ning tihtilugu kasutatakse suspensioonide valmistamiseks ka keskkonnale ohtlikke kemikaale. Vähem on uuritud süsinikmaterjalide dopeerimist heteroaatomitega n-ö kuivmeetodil, kus süntees toimub kuulveskis ilma solvendita. Seetõttu ongi käesoleva bakalaureusetöö eesmärgiks uurida, kas kuulveskis jahvatamine kasutades nn kuivmeetodit on sobiv viis lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalide valmistamiseks, et kasutada saadud katalüsaatormaterjale hapniku redutseerumisel. Kasutatavateks süsinikmaterjalideks on grafiit, grafeenoksiid ning kommertsiaalselt kättesaadav grafeen. Uudne aspekt süsinikmaterjalide dopeerimisel lämmastikuga on see, et süsinikmaterjale jahvatatakse kuulveskis koos lämmastikuallikaga (ditsüaandiamiidiga) nn kuivmeetodil, millele järgneb pürolüüsiahjus kuumutamine. Antud töös võrreldakse materjale enne ja pärast lämmastikuga dopeerimist, uuritakse lämmastikuga dopeeritud materjalide katalüütilist aktiivsust hapniku redutseerumisel aluselises keskkonnas, katalüsaatorite stabiilsust ning sideaine (Nafioni) mõju katalüsaatormaterjalide elektrokatalüütilisele aktiivsusele. Materjalide pindkihi koostist ja pinnamorfoloogiat iseloomustatakse röntgenfotoelektronspektroskoopia ja skaneeriva elektronmikroskoopia abil. Eripinna ning elementide täpsema sisalduse määramiseks kasutatakse lämmastiku adsorptsiooni analüüsi ja induktiivsidestunud plasma massispektromeetria meetodit. Hapniku elektrokeemilist redutseerumist uuritakse pöörleva ketaselektroodi meetodil.

1. Kirjanduse ülevaade

1.1 Hapniku redutseerumine

Hapniku redutseerumisreaktsioon (ing k *oxygen reduction reaction*, ORR) on üks olulisemaid reaktsioone elusorganismides, mis esineb näiteks hingamisel. Samuti on see reaktsioon olulisel kohal energia säilitamise ja muundamise süsteemides, näiteks metall-õhk patareides ja kütuseelementides [1]. Praegu kasutusel olevate fossiilkütuste varude vähesuse tõttu on huviorbiiti sattunud uute energia tootmisviiside, sh kütuseelementide, kasutusele võtmine [2, 3]. Kütuseelementide kasutamine on hea viis elektrienergia tootmiseks. Neid saab kasutada autodes, rongides ja teistes transpordivahendites [4, 5].

Hapniku elektrokeemiline redutseerumine on kütuseelementides väga tähtsal kohal [6]: see protsess toimub kütuseelementide katoodil. Selle reaktsiooni mehhanism on keeruline ja täpne reaktsioontee sõltub mitmest asjaolust, sealhulgas katalüsaatorist ja elektrolüüdist. Aluselises keskkonnas saab reaktsioon toimuda kas kaheelektronilise protsessina, kus on saaduseks hüdroperoksiidanioon ja hüdroksiidanioon või neljaelektronilise protsessina, mille saaduseks on ainult hüdroksiidanioonid [1]. Maksimaalse efektiivsuse saavutamiseks peab kütuseelemendis toimuma neljaelektroniline protsess [3, 7].

Antud reaktsioon on üpris aeglane ja selle kiirendamiseks tuleb leida hea katalüsaator [1]. Praegu teadaolevalt parimad katalüsaatorid on valmistatud platinast või selle sulamitest [4]. Plaatina kasutamine kütuseelemendis on aga kulukas ja moodustab ligi pool kütuseelemendi hinnast [5]. Selleks, et kasutada kalli plaatina asemel odavamaid, kuid sama efektiivseid alternatiivseid materjale, on sellel otstarbel uurimissuund võetud nii mitteväärismetalli sisaldavate kui ka metallivabade katalüsaatormaterjalide leidmisele [3, 5, 8].

Süsiniknanomaterjale on üha rohkem uuritud ning rakendatud paljudes uutes tehnoloogiates ja seadmetes energia konverteerimiseks ning säilitamiseks. Süsinikmaterjalidel, mille vähemalt üks dimensioon on nanomõõtmeter, avalduvad uued elektrokeemilised omadused ja seetõttu on need üha rohkem tähelepanu äratanud [3].

1.2 Süsinikmaterjalid kui katalüsaatorid hapniku redutseerumisel

Süsinik on väga mitmekülgne element, mis võib olla nii sp , sp^2 kui ka sp^3 hübridiseerunud ja moodustada erinevate dimensioonidega struktuure [9]. Süsinikul on rohkem erinevaid stabiilseid allotroope kui ühelgi teisel elemendil [10]. Süsinikmaterjale kasutati suure eripinna ja hea vastupidavuse tõttu eelkõige katalüsaatormaterjali kandjana hapniku redutseerumisreaktsiooni läbiviimisel, kuid tänapäeval kasutatakse süsinikmaterjale (näiteks

grafiiti, grafeeni ja grafeenoksiidi) odava hinna ja laia potentsiaalivahemiku tõttu ka katalüsaatormaterjalina [11, 12].

1.2.1 Grafiit

Süsiniku üks tuntumaid vorme on grafiit. See on looduses laialt levinud ja seda teatakse juba antiikajast peale. Grafiit koosneb sp^2 hübridiseerunud süsiniku aatomitest ehk grafeeni lehtedest, mida hoiavad koos van der Waalsi jõud [10]. Grafiidil on soojus- ja elektrijuhtimise osas anisotroopsed omadused. Grafeeni lehtedega paralleelses suunas on materjal hästi juhtiv, risti suunas aga vähejuhtiv [10].

Erinevate meetoditega on proovitud grafiidis paiknevate grafeeni lehtede vahelist laiust suuremaks teha, et grafiidile lisada erinevaid orgaanilisi või anorgaanilisi ühendeid. Selliselt kihtide vahele paigutatud ühendid on stabiliseeritud iooniliste või polaarsete interaktsioonide tõttu ja need ei mõjuta grafeeni lehtede struktuuri [10]. Teiseks võimalikuks grafiidi modifitseerimise viisiks on keemiline „pookimine“. Selle tulemusel muutub aga grafeeniliistakutes mõnede süsinikuaatomite sp^2 hübridisatsioon sp^3 hübridisatsiooniks [10].

1.2.2 Grafeen ja grafeenoksiid

Grafeen on kahedimensionaalne, sp^2 hübridiseerunud süsinikuaatomitest koosnev meekärje kujuline süsinikmaterjal. Grafeeni teoreetiline eripind on $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Grafeen on ka väga hea soojus- ja elektrijuht [13]. Nende omaduste tõttu on seda kasutatud paljudes valdkondades, näiteks elektroonikas, sensorites, patareides kui ka superkondensaatorites [14].

Grafeenoksiid (GO) on grafeenilaadne süsinikmaterjal, millel on kõrge hapniku sisaldus. Grafeenoksiidi valmistatakse oksüdeerides ja grafiidi kihte eraldades [15]. Oksüdeerumise käigus tekib süsinikel sp^2 hübridisatsiooni asemele sp^3 hübridisatsioon. Sünteesi käigus tekkivad mitteplanaarsed C-O sidemed suurendavad grafeeniliistakute vahelist kaugust kuni 0,68 nm-ni. See omadus koos hapnikurühmadel oleva anioonse või polarse oleku tõttu muudavad grafeenoksiidi vees hästi disperseeruvaks [10].

Grafeenoksiidi toodetaksegi peamiselt grafiitoksiidi kihtide eraldamise teel [15]. Üks levinum viis grafiitoksiidi valmistamiseks on Hummersi meetod, kus grafiidi oksüdeerimiseks kasutatakse kaaliumpermanganaati, naatriumnitraati ja väävelhapet [16]. GO saamiseks tuleb grafiitoksiidi töödelda ultrahelivannis [13].

GO struktuur ja elektrokeemiline aktiivsus sõltub sellest, missugusel meetodil on ta sünteesitud [17]. On kindlaks tehtud, et hapniku redutseerumiseks omavad grafeenoksiidil

aktiivsust karboksüülrühm (COOH), karbonüülrühm (C=O), epoksiidrühm (-O-) ja hüdroksüülrühm (O-H), kuid selle materjali täpne struktuur pole veel teada [13].

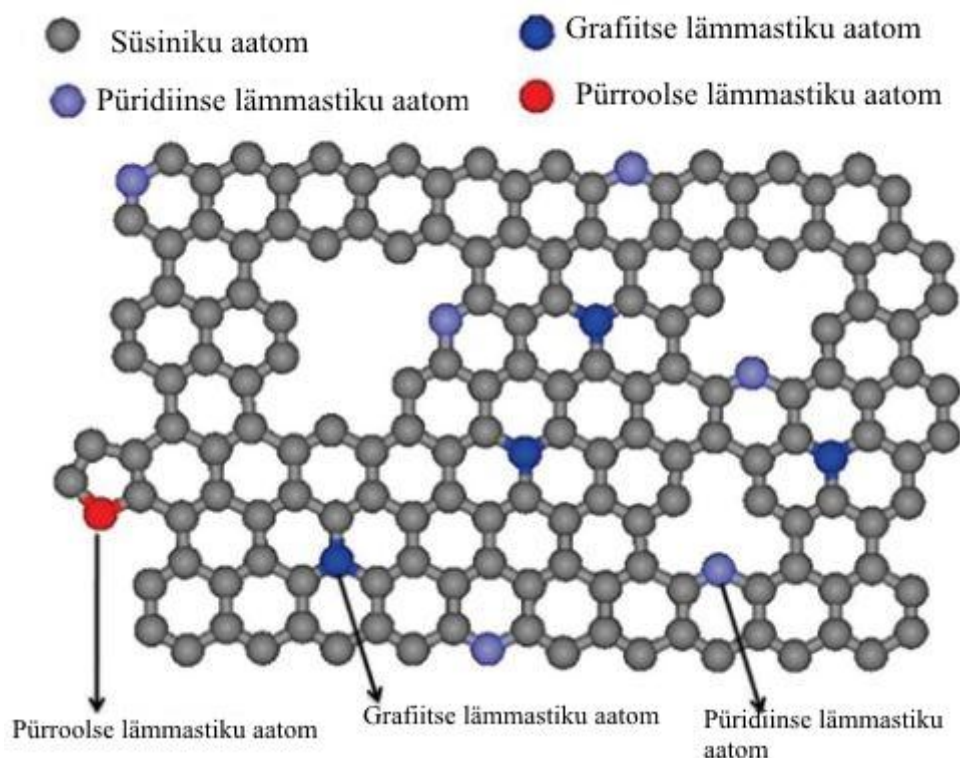
Süsinikmaterjalidel toimuv hapniku redutseerumisreaktsioon on tavaliselt kaheelektroniline protsess või segu kahe- ja neljaelektronilisest protsessist. Kaheelektronilise protsessi puhul tekib aga vesinikperoksiid, mis vähendab kütuseelementide efektiivsust ja võib reageerida teiste komponentidega kütuseelemendis [6].

1.2.3 Süsinikmaterjalide dopeerimine heteroaatomiga

Uuringud on näidanud, et süsinikmaterjalide modifitseerimine, sh dopeerimine heteroaatomitega, laiendab nende materjalide kasutusvõimalusi elektrokatalüüsi valdkonnas [2]. Metallivabade katalüsaatormaterjalide uurimine on eriti levinud, sest need materjalid on odavad, looduses laialt levinud ja korrosioonikindlad [18].

Lämmastik on kõige laialdasemalt kasutatud heteroaatom süsinikmaterjalide dopeerimisel. Lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalid on näidanud häid tulemusi nii hapniku redutseerumisreaktsioonil kui ka stabiilsustestides. Lämmastik, millel on üks elektron rohkem ja mille elektronegatiivsus on süsinikuga võrreldes suurem, mõjutab laengujaotust nii, et selle ümbruses olevad süsinikmolekulid saavad suurema positiivse laengu ning see mõjutab hapniku molekulide dissotsiatsiooni ja adsorptsiooni [19].

Lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalide puhul pole veel täpselt kindlaks määratud, missugune lämmastiku funktsionaalrühm on hapniku redutseerumisel kõige aktiivsem ning kas summaarne lämmastiku kogus mõjutab aktiivsust või mitte [2]. Lämmastikuga dopeeritud katalüsaatorite puhul on arvatud, et lämmastiku funktsionaalrühmades võiksid aktiivseteks tsentriteks olla (joonis 1): püridiinne lämmastik, kvaternaarne ehk grafiitne lämmastik, püridiin-N-oksiid ja pürroolne lämmastik. On teada, et püridiinne lämmastik loovutab p-elektroni aromaatsel π -süsteemile ja tõstab sellega elektrokatalüütilist aktiivsust. Samuti on välja pakutud, et grafiitse lämmastiku koguse suurendamisel kuumutamise käigus kasvab hapniku redutseerumisreaktsiooni aktiivsus [20].



Joonis 1. Lämmastiku funktsionaalrühmad N-dopeeritud süsinikmaterjalidel [21].

1.3 Katalüsaatormaterjali valmistamine kuulveski meetodil

Lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalide sünteesimiseks on mitmeid erinevaid võimalusi, näiteks süsiniknanomaterjali süntees ning selle lämmastikuga dopeerimine lämmastikku sisaldava lähteaine, näiteks uurea või NH_3 abil, looduses vabalt leiduva biomassi (fermenteeritud riisi, kreveti kestade jne) pürolüüsimisel või siis otsesel lämmastikku sisaldava lähteaine nagu näiteks polüpürrooli või polüaniliini pürolüüsil. Lisaks on süsinikmaterjalide lämmastikuga dopeerimise meetoditest kasutusel veel keemiline aurufaasist sadestamine, laserablatsioon ja solvotermiline süntees [8, 20].

Dopeerimisel kasutatava lämmastiku allikad on erinevad. Kuumutamise korral lämmastikuühendi keskkonnas kasutatakse ammoniaaki, samuti on võimalik viia dopeerimine läbi lämmastiku plasmas [22]. Termilisel töötlemisel on süsinikmaterjale võimalik lämmastikuga dopeerida kasutades lämmastiku allikana uureat, melamiini ja paljusid teisi lämmastikuühendeid. Ditsüaandiamiidi (DCDA) kasutamine dopeerimisel on andnud väga häid tulemusi ja selle eeliseks on ka lihtne kasutusviis [23, 24]. DCDA on lämmastikurikas ühend, selle kuumutamisel kõrgel temperatuuril lähteaine laguneb ja toimub süsinikmaterjali dopeerimine lämmastikuga [23].

Kuulveskis jahvatamine süsinikmaterjalide dopeerimiseks on viimasel ajal järjest rohkem teadlastele huvi pakkunud ning seda on palju kasutatud suurtes mahtudes tootmisel, sest see on võrdlemisi odav ja lihtne meetod [25].

Kuulveski kasutamise eelised võrreldes keemilise sadestamise, laserablatsiooni ja solvotermilise sünteesiga on sobivus kasutada seda nii kuiva kui ka märja materjali puhul. Kasutamine on lihtne ning protsess toimub suletud süsteemis, see on odav, jahvatamise programmi saab vastavalt vajadusele muuta, kuulveskis oleva õhu saab asendada inertgaasiga ning sünteesi saab läbi viia toatemperatuuril [26].

Kuulveskiga jahvatamine on mehhanokeemiline meetod [26]. Selle kasutamine süsinikmaterjalide heteroaatomiga dopeerimisel on näidanud väga häid tulemusi. Jahvatamise käigus annavad liikuvad kuulid oma kineetilise energia pulbrile, lõhuvad keemilisi sidemeid, vähendavad osakeste suurust, muudavad osakese kuju ja suurendavad materjali eripinda [25]. Süsinikpulbrile antav kineetiline energia oleneb nii kuulveski tüübist, jahvatamise kiirusest, kuulikeste suurusest, temperatuurist, ajast kui ka sellest, kas jahvatamine toimub märjas või kuivas keskkonnas [25]. Jahvatamise käigus tekkinud süsinikmaterjalide uutel pindadel olevad sidemed on keemiliselt aktiivsed [27]. Kuulveskiga jahvatamist kasutatakse tihti selleks, et mehaaniliselt vähendada süsinikmaterjalide suurust, jahvatamisele järgneb süsinikmaterjali modifitseerimine lämmastiku lähteainega ning seejärel kuumutamine [25, 28, 29]. On teada, et kuulveskis jahvatatud süsiniknanomaterjalide omadused sõltuvad sellest, missugustes tingimustes jahvatamine läbi viidi [25].

Süsinikmaterjali on võimalik heteroaatomitega dopeerida, kasutades kuulveskiga jahvatamisel sobivat lähteainet [5, 27, 30, 31]. N-dopeeritud süsinikmaterjale on kuulveskis sünteesitud grafiidiliistakutest õhu juuresolekul, grafiidist või mitmeseinalistest süsiniknanotorudest uureaga või grafeenoksiidist melamiini juuresolekul [26, 32, 33]. Kuulveski abil materjali jahvatamine ning hilisem materjali kuumtöötlemine on hea viis sünteesida suures koguses elektrokatalüütiliselt aktiivseid katalüsaatormaterjale [27].

2. Eksperimentaalne osa

2.1 Grafeenoksiidi ja lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalide süntees

Grafeenoksiidi sünteesimiseks kasutati modifitseeritud Hummersi meetodit. Selleks võeti 2 g grafiidipulbrit ning valati see 250 ml kolbi, mille peale valati 50 ml H_2SO_4 (95-97%, Sigma-Aldrich). Segu töödeldi ultrahelivannis (Branson 1510) 60 minutit. Seejärel lisati kolbi 2 g NaNO_3 ja 6 g KMnO_4 (Reaxim), samal ajal segu jäävannis jahutades, mis oli asetatud magnetsegajale. Segu jäeti magnetsegajale 16,5 tunniks 35 °C juurde. Seejärel asetati kolb jäävanni ning lisati aeglaselt 80 ml Milli-Q vett (Millipore, Inc.) ning seejärel 20 ml H_2O_2 (30%, Stanchem). Valmistati 250 ml 10% HCl lahus (37%, Sigma-Aldrich) ning lisati ettevaatlikult kolvis olevale segule. Saadud materjali tsentrifuugiti ja pesti Milli-Q veega. Produkt kuivatati vaakumis kuivatuskapis 75 °C juures.

Süsinikmaterjalide lämmastikuga dopeerimiseks kaaluti esmalt valmis vajaminevad materjalid: süsinikmaterjal, milleks oli grafiit (grafiidiliistakud), grafeenoksiid (sünteesitud Hummersi meetodil) või kommertsiaalselt kättesaadav grafeen (Strem Chemicals) ja lämmastiku lähteallikas ditsüaandiamiid (DCDA, Sigma-Aldrich). Siinkohal on oluline märkida, et DCDA mass oli 20 korda suurem süsinikmaterjali massist. Valmis kaalutud materjalid asetati planetaarsesse kuulveskisse (Fritsch Pulversiette 7) ning töödeldi 5 mm läbimõõduga ZrO_2 kuulidega kiirusega 400 p min⁻¹ 2 h jooksul. Saadud materjal koguti kokku ning pürolüüsi järsu kuumutamise järel pürolüüsi ahjus lämmastiku voolus 800 °C juures 1 h.

2.2 Katalüsaatormaterjalide pinnauuringud

Materjali pinnamorfoloogia iseloomustamiseks kasutati kõrglahutusega skaneerivat elektronmikroskoopi (*high-resolution scanning electron microscope*, HR-SEM, Helios NanoLab 600, FEI). Materjalides leiduvate elementide sisaldus määrati röntgenfotoelektronspektroskoopia (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) meetodil. Spektromeetriks oli SCIENTA SES-100. Proovide ettevalmistuseks kasutati XPS analüüsi puhul 1,1×1,1 cm suuruseid klaassüsinikplaate (*glassy carbon*, GC) ning HR-SEM puhul 5 mm läbimõõduga GC kettaid.

Katalüsaatormaterjalide eripinna (S_a) ja mikropooride ruumala (V_μ) arvutamiseks kasutati lämmastiku adsorptsiooniisoterme ja tihedusfunktsionaali teooria (*quenched solid density functional theory*, QSDFT) mudelit. Kogu pooride ruumala (V_{tot}) arvutamiseks kasutati lämmastiku adsorptsiooni kui P/P_0 suhe oli 0,97. Lämmastiku adsorptsiooni analüüs viidi läbi lämmastiku keemistemperatuuri juures, kasutades seadet NovaTouch LX2 Analyser

(Quantachrome Instruments). Induktiivsidestunud plasma massispektromeetria (*inductively-coupled plasma mass spectrometry*, ICP-MS, Agilent 8800 ICP-MS/MS) kasutati selleks, et määrata katalüsaatormaterjalides võimalike metallide täpsed kogused.

Materjalide pinnauuringud tehti keemia, füüsika ning ökoloogia ja maateaduse instituutides.

2.3 Elektrokeemilised mõõtmised

Elektrokeemilisteks mõõtmisteks kasutati rakku, milles paiknesid tööelektrood (uuritava katalüsaatormaterjaliga kaetud klaassüsinikelektrood), Luggini kapillaariga eraldatud võrdluselektrood (küllastatud kalomelelektrood, *saturated calomel electrode*, SCE) ning klaasfiltriga eraldatud abielektrood (plaatinatraat). Alusmaterjalina kasutatavad klaassüsinikelektroodid poleeriti peegelsiledaks. Selleks kasutati esmalt 1 μm ning seejärel 0,3 μm suuruste Al_2O_3 (Buehler) osakestega pulbrist ja veest valmistatud pastat. Poleeritud GC elektroodid puhastati ultrahelivannis esmalt Milli-Q veega ning seejärel 2-propanooliga (Sigma-Aldrich), et vabaneda Al_2O_3 jääkidest.

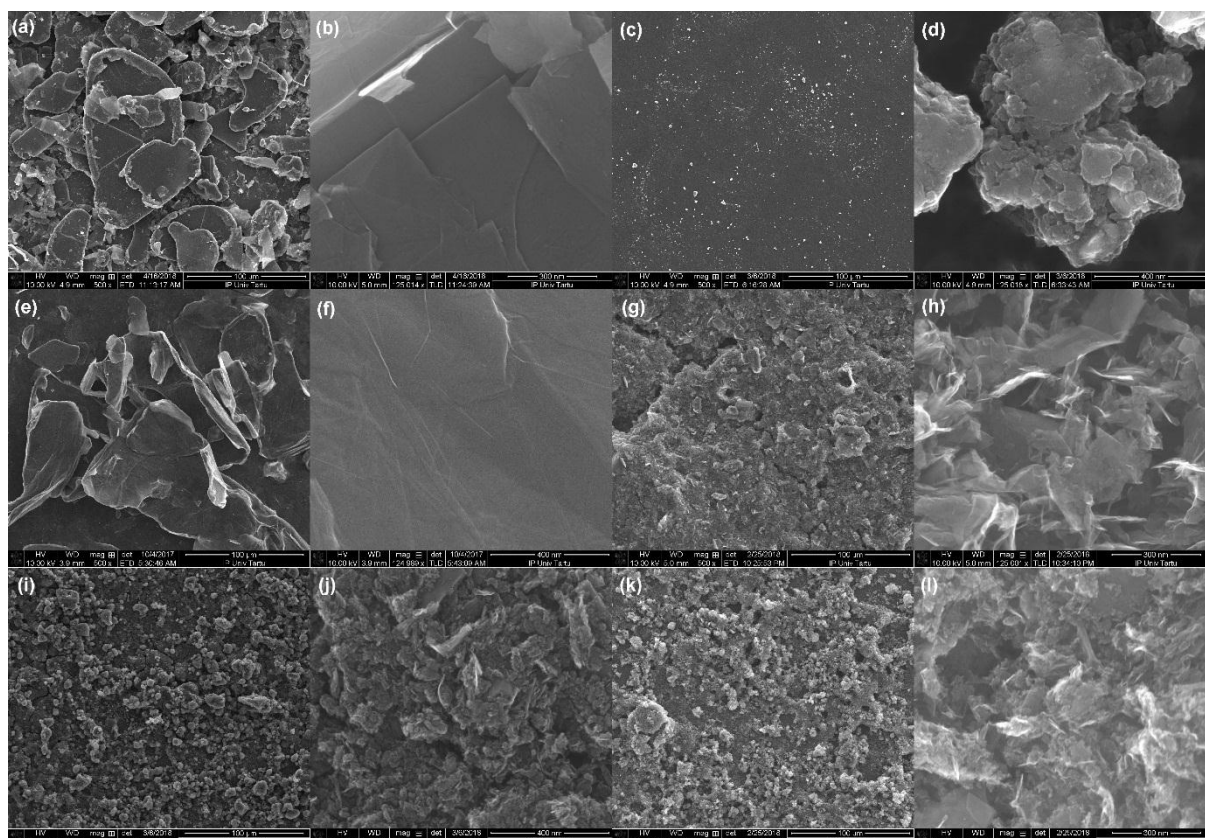
GC elektroodide ($A = 0,196 \text{ cm}^2$) katmiseks valmistati katalüsaatormaterjalidest suspensioonid kontsentratsiooniga 1 mg katalüsaatormaterjali 1 ml solvendi kohta. Solvendiks kasutati 2-propanooli ning vajadusel lisati ka 10 μl Nafioni (5 wt%, Aldrich). Suspensioone töödeldi ultrahelivannis vähemalt 1 h. Seejärel viidi GC elektroodide pinnale 20 μl suspensiooni: selleks kaeti need nelja kihiga, igas kihis 5 μl . Katalüsaatormaterjali lõplik kogus GC elektroodil oli 0,1 mg cm^{-2} . Mõõtmised viidi läbi järgmiste katalüsaatormaterjalidega: grafiit, grafeenoksiid, grafeen, lämmastikuga dopeeritud grafiit, lämmastikuga dopeeritud grafeenoksiid ja lämmastikuga dopeeritud grafeen, mis tähistati vastavalt: G, GO, Gra, N-G, N-GO ja N-Gra.

Elektrokeemilised mõõtmised teostati potentsiostaadiga PGSTAT128N (Metrohm Autolab), mida kontrolliti *General Purpose Electrochemical System* (GPES) tarkvara abil. Mõõtmised viidi läbi 0,1 M KOH (Merck) lahuses. Fooni voolu mõõtmiseks küllastati vastav lahus argooniga (99,999%, AGA) ning kasutati tsüklilist voltamperomeetria. Hapniku redutseerumist uuriti pöörleva ketaselektroodi meetodil (*rotating disc electrode*, RDE) ning vastav lahus küllastati hapnikuga (99,999%, AGA). RDE mõõtmiseks kinnitati elektrood pöörleva ketta seadmesse EDI101 (Radiometer) ning elektroodi pöörlemiskiirust varieeriti seadmega CTV101 (Radiometer). Elektrokeemilistel mõõtmistel kasutati potentsiaali laotuskiirust (v) 10 mV s^{-1} ja pöörlemiskiirusi (ω) 360, 610, 960, 1900, 3100 ja 4600 p min^{-1} .

3. Tulemused ja arutelu

3.1 Dopeerimata ja lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalide pinnauuringud

Käesolevas töös uuriti kõrglahutusega skaneeriva elektronmikroskoobi (HR-SEM) abil, kuidas mõjutab kuulveskis jahvatamine, sh lämmastikuga dopeerimine, süsinikmaterjalide pinnamorfoloogiat. Saadud tulemused on esitatud joonisel 2.



Joonis 2. Skaneeriva elektronmikroskoobiga tehtud mikrofotod enne (a, b, e, f, i, j) ja pärast (c, d, g, h, k, l) kuulveskis jahvatamist ja lämmastikuga dopeerimist grafiidi (a-d), grafeenoksiidi (e-h) ja grafeeni (i-l) korral.

Vastavate SEMi piltidelt on näha, et lämmastikuga dopeerimine kuulveskiga jahvatamise käigus mõjus süsinikmaterjalide pinnamorfoloogiale üsna erinevalt. Näiteks grafiidi puhul oli grafiidi liistakute diameeter enne kuulveskis jahvatamist kuni 100 μm (joonis 2a), kuid pärast kuulveskis jahvatamist oli liistakute diameeter kuni 1 μm (joonis 2c). Kõrgema lahutusega skaneeriva elektronmikroskoobi pildid (joonis 2b,d) näitavad, et esialgsel grafiidi liistakutel on pigem sile pind, millest ulatuvad välja suuremad, ühe- ja mitmekordsed grafeeni liistakud. Kuulveskis jahvatamisel saadud väiksemad terad on aga karedama pinnaga ning neil puuduvad iseloomulikud tasase pinna tunnused. Kuulveskiga jahvatamisel täheldati suurt

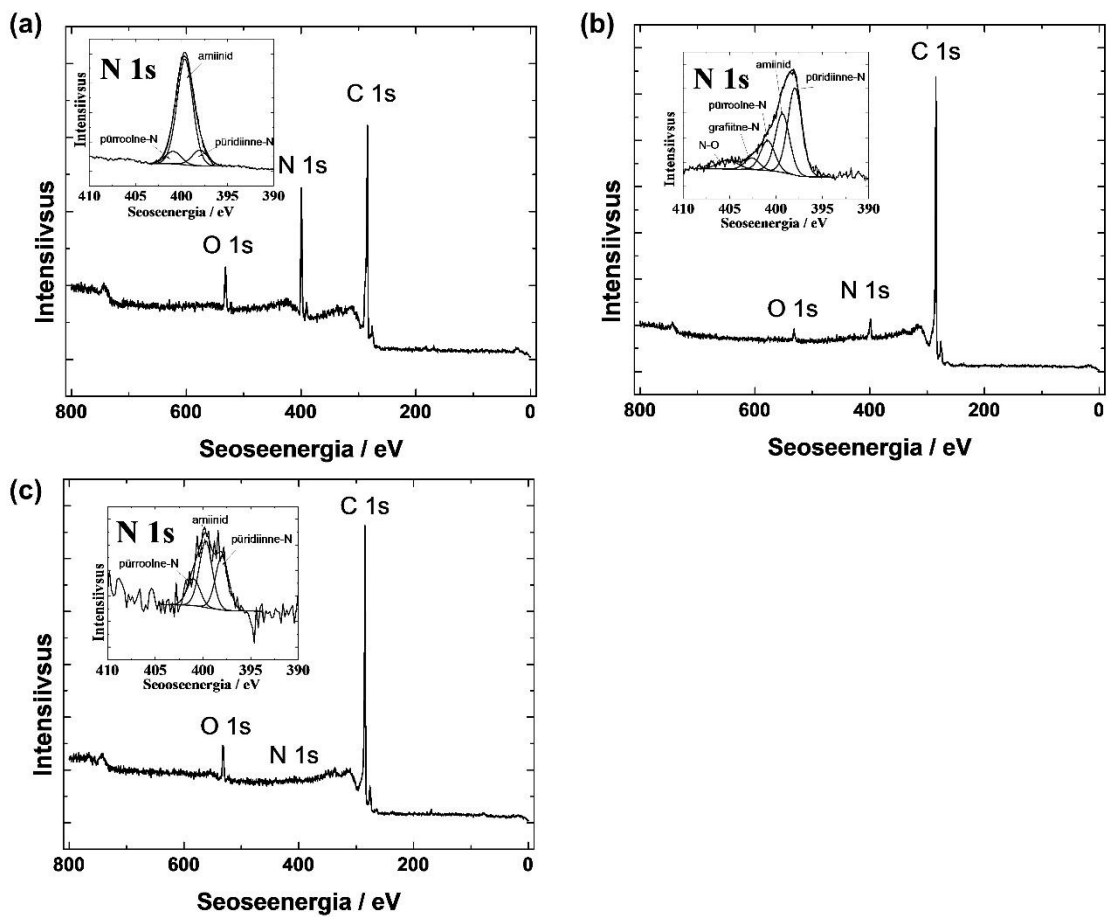
mõju materjali pinnamorfoloogiale ka grafeenoksiidi puhul (joonis 2e-h). GO liistakute suurus enne kuulveskis jahvatamist ja lämmastikuga dopeerimist oli mõnisada mikromeetrit ning suuri defekte ei esinenud (joonis 2f), pärast kuulveskis jahvatamist oli materjali morfoloogia aga täiesti muutunud (joonis 2g,h). Nimelt tekkis kompaktsem, kolmedimensionaalne struktuur, mis koosnes väiksematest grafeeni liistakutest. Lisaks võib arvata, et kuulveskis jahvatamise ja lämmastikuga dopeerimise käigus tekkisid grafeenoksiidi defektid. Samas grafeeni puhul on enne (joonis 2i,j) ja pärast kuulveskis jahvatamist ning lämmastikuga dopeerimist (joonis 2k,l) SEMi pilt üsna sarnane, mis näitab, et kuulveskis jahvatamise käigus ei toimunud erilist muutust materjali pinnamorfoloogias.

Röntgenfotoelektronspektroskoopia (XPS) meetodil uuriti lämmastikuga dopeeritud materjalide elementsisaldust süsiniku (C1s), hapniku (O1s) ja lämmastiku (N1s) osas. Vastavad andmed on esitatud tabelis 1 ja joonisel 3.

Tabel 1. Süsiniku, hapniku ja lämmastiku sisaldus ning lämmastiku erinevate tüüpide suhteline sisaldus N-dopeeritud süsinikmaterjalides.

Materjal	C1s (at.%)	O1s (at.%)	N1s (at.%)	Amiinid (%)	Grafiitne lämmastik (%)	Lämmastiku oksiidid (%)	Püridiinne lämmastik (%)	Pürroolne lämmastik (%)
N-dopeeritud grafiit	69,9	6,5	23,6	79	-	-	12	9
N-dopeeritud grafeenoksiid	91,1	2,4	6,5	29	6	6	44	15
N-dopeeritud grafeen	92,9	6,3	0,8	45	-	-	37	18

Jooniselt 3 on näha, et kõikide dopeeritud materjalid XPS spektrites on olemas C1s, O1s ja N1s piigid. N1s piigi olemasolu näitab, et lämmastikuga dopeerimine kuulveski meetodil oli edukas. Kõrgeim lämmastiku sisaldus mõõdeti lämmastikuga dopeeritud grafiidi puhul ning madalaim lämmastikuga dopeeritud grafeeni puhul (tabel 1). Mõlema puhul esines kolme tüüpi lämmastiku funktsionaalrühmi (amiinid, püridiinne lämmastik ja pürroolne lämmastik) (tabel 1). Lämmastikuga dopeeritud grafeenoksiidi puhul (joonis 3b) esines lisaks eelnevalt mainitud lämmastiku funktsionaalrühmadele ka grafiitne lämmastik ja püridiinse lämmastiku oksiid (tabel 1). Lisaks on oluline märkida, et GO puhul täheldati suurt hapniku sisalduse vähenemist. Nimelt, enne kuulveskis jahvatamist ja lämmastikuga dopeerimist oli grafeenoksiidis hapniku kogus ca 24 at.%, aga peale töötlemist (sh materjali pürolüüsi 800 °C juures) oli see aga 2,4 at.%. Ilmselt on toimunud lämmastikuga dopeerimine hapnikdefektide arvelt.



Joonis 3. Röntgenfotoelektronspektroskoopia abil mõõdetud ülevaatespektrid, sisemistel joonistel on välja toodud kõrglahutusega spektrid N1s piirkonnas: (a) lämmastikuga dopeeritud grafiit; (b) lämmastikuga dopeeritud grafeenoksiid; (c) lämmastikuga dopeeritud grafeen.

N₂ adsorptsiooni-desorptsiooni analüüs näitas, et nii grafiidi kui ka grafeenoksiidi eripind on pärast kuulveskis jahvatamist ning lämmastikuga dopeerimist suurenenud (tabel 2). Lisaks on näha, et grafiidi ja grafeenoksiidi puhul suurenes pärast kuulveskis töötlemist ja lämmastikuga dopeerimist ka katalüsaatormaterjalide poorsus. Materjalide eripinna suurenemine on kooskõlas ka SEMi tulemustega, sest nagu eelnevalt täheldati, siis pärast kuulveskis töötlemist vähenes osakeste suurus märgatavalt. Grafeeni puhul on aga näha, et eripind on peale kuulveskis jahvatamist ja lämmastikuga dopeerimist hoopis vähenenud (tabel 2). Skaneeriva elektronmikroskoobi mikrofotodel polnud samuti grafeeni pinnamorfoloogias näha mingeid suuri muutusi. Sama tendents kehtib ka mikropooride ruumala ja kogu pooride ruumala tulemustes.

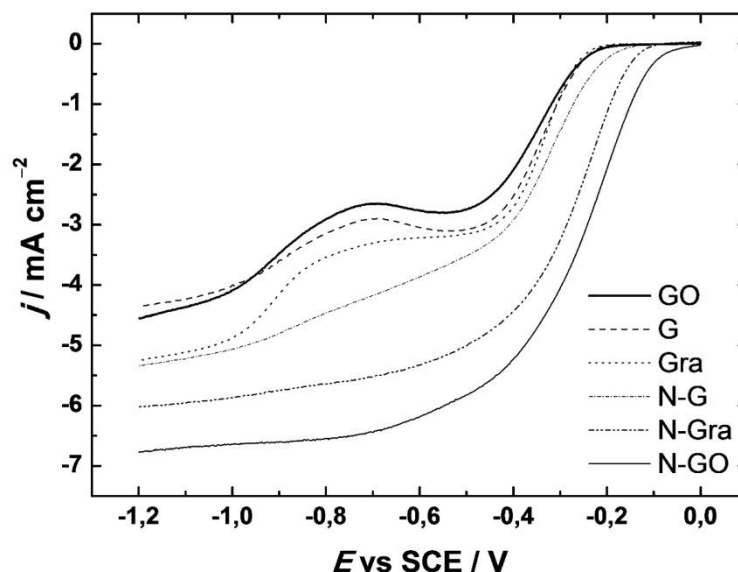
Tabel 2. Dopeerimata ja N-dopeeritud süsinikmaterjalide erinevate parameetrite väärtused, mis on saadud N₂ adsorptsiooni-desorptsiooni analüüsi käigus.

Materjal	S_a (m ² g ⁻¹)	V_{μ} (cm ³ g ⁻¹)	V_{tot} (cm ³ g ⁻¹)
Grafiit	10	0	0,02
N-dopeeritud grafiit	94	0,02	0,23
Grafeenoksiid	19	0	0,05
N-dopeeritud grafeenoksiid	50	0,01	0,16
Grafeen	512	0,15	0,79
N-dopeeritud grafeen	415	0,11	0,72

3.2 Hapniku redutseerumine dopeerimata ja lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalidel

Elektrokatalüütilise aktiivsuse võrdlemiseks hapniku redutseerumisel viidi elektrokeemilised mõõtmised läbi nii dopeerimata kui ka lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalidega. Mõõtmine toimus hapnikuga küllastatud aluselises keskkonnas (0,1 M KOH lahuses) kasutades RDE meetodit. Jooniselt 4 on näha, et võrreldes dopeerimata materjalidega, on kõik lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalid kõrgema elektrokatalüütilise aktiivsusega arvestades nii lainealguspotsiaali kui ka voolutihedust. Kirjandusest on teada, et dopeerimata süsiniknanomaterjalide aktiivsus hapniku redutseerumisreaktsioonil on madal [34, 35], aga lämmastikuga dopeerimine tõstab nanomaterjalide elektrokatalüütilist aktiivsust [2, 36-38]. Lainealguspotsiaal, mis mõõdeti ca -0,1 mA cm⁻² juures, oli dopeerimata materjalide (grafiit, grafeenoksiid, grafeen) puhul umbes -0,2 V, mis on heas kooskõlas ka kirjandusega [34].

Lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalide puhul oli lainealguspotsiaal nihkunud positiivsemaks: -0,12 V (N-dopeeritud grafiit), -0,1 V (N-dopeeritud grafeen) ja -0,05 V (N-dopeeritud grafeenoksiid). Lainealguspotsiaali nihkumine positiivses suunas näitab, et süsinikmaterjali lämmastikuga dopeerimine kuulveskis jahvatamise meetodil tõstab oluliselt katalüsaatormaterjali elektrokatalüütilist aktiivsust.

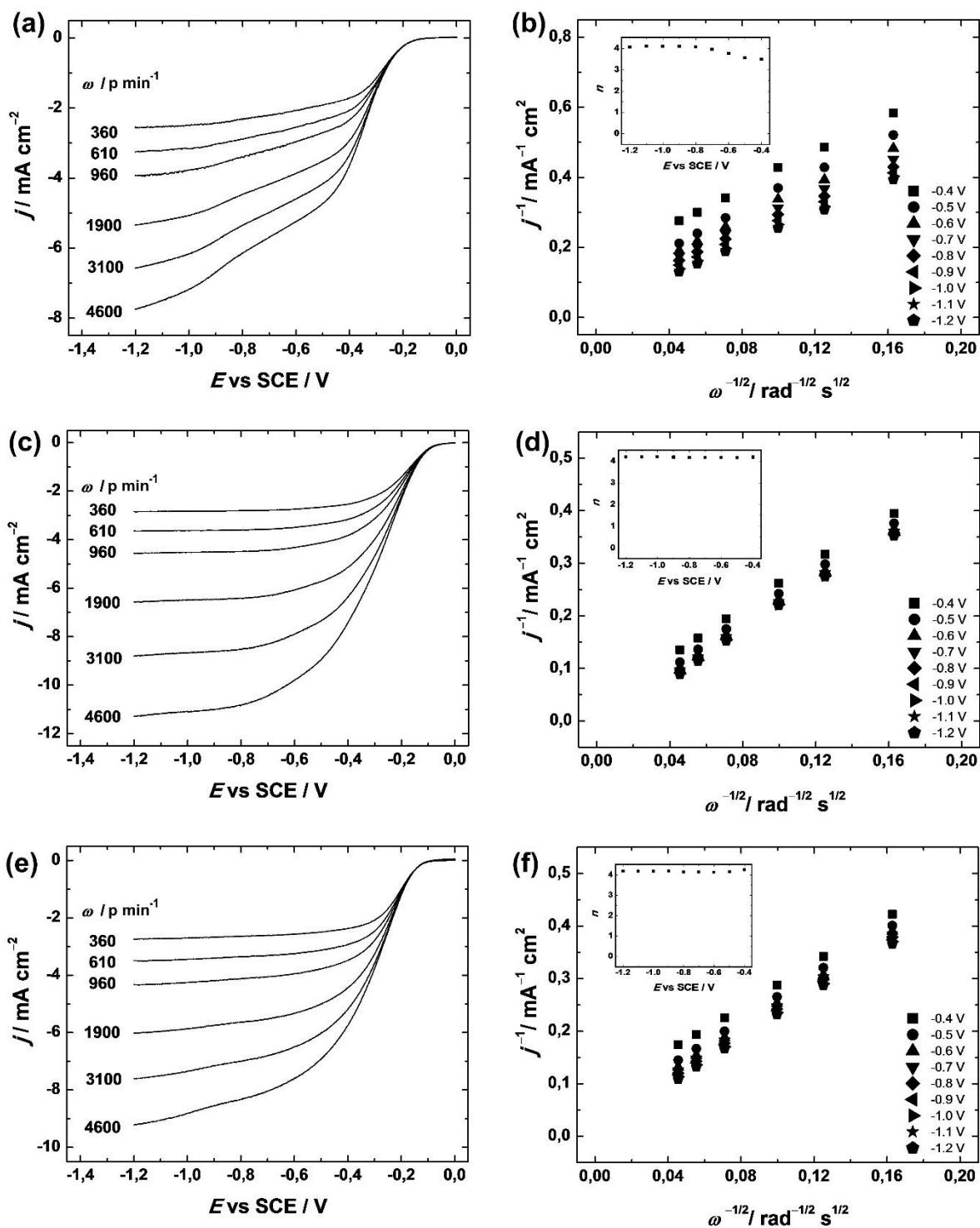


Joonis 4. Pöörleva ketaselektroodi meetodil mõõdetud hapniku redutseerumisreaktsiooni polarisatsioonikõverad dopeerimata ja lämmastikuga dopeeritud katalüsaatormaterjalidel. Mõõtmised viidi läbi O₂-küllastatud 0,1 M KOH lahuses ($\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$; $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$).

Üheks elektrokatalüütilise aktiivsuse hindamise parameetrik hapniku redutseerumisel on üleminevate elektronide arv (n). Seega, tulenevalt dopeerimata ja N-dopeeritud süsinikmaterjalidega teostatud RDE mõõtmistest, arvutati üleminevate elektronide arv kasutades Koutecky-Levichi võrrandit (1):

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = -\frac{1}{nFkC_{\text{O}_2}^b} - \frac{1}{0,62nFD_{\text{O}_2}^{2/3}\nu^{-1/6}C_{\text{O}_2}^b\omega^{1/2}} \quad (1)$$

Valemis esitatud tähistused on järgnevad: j on mõõdetud voolutihedus, j_k ja j_d on vastavalt kineetiline ja difusioonlimiteeritud voolutihedus, F on Faraday konstant (96485 C mol^{-1}), k on hapniku redutseerumise kiiruskonstant, $C_{\text{O}_2}^b$ on hapniku kontsentratsioon 0,1 M KOH lahuses ($1,2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ [39]), ν on lahuse kinemaatiline viskoossus ($0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [40]), ω on elektroodi pöörlemiskiirus (rad s^{-1}) ja D_{O_2} on hapniku difusioonikoefitsient ($1,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [39]). Koutecky-Levichi analüüs viidi läbi potentsiaalivahemikus -0,4 kuni -1,2 V. Dopeerimata ja lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalide hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad 0,1 M KOH lahuses, Koutecky-Levichi sõltuvused (mis tuletati vastavatest polarisatsioonikõveratest) ning üleminevate elektronide arv on näidatud joonisel L1 (vt Lisad) ja joonisel 5.



Joonis 5. (a,c,e) Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad ja (b,d,f) vastavatest hapniku redutseerumiskõveratest tuletatud Koutecky-Levichi sõltuvused peale kuulveskis jahvatamist ja lämmastikuga dopeerimist (a,b) grafiidil, (c,d) grafeenoksiidil ja (e,f) grafeenil. RDE polarisatsioonikõverad on registreeritud hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses kasutades erinevaid pöörlemiskiirusi ja laotuskiirust 10 mV s⁻¹. Sisemistel joonistel on näidatud üleminevate elektronide arvu sõltuvus potentsiaalist.

Nii dopeerimata (joonis L1a,c,e, Lisad) kui ka N-dopeeritud süsinikmaterjalide (joonis 5a,c,e) puhul on näha, et piirilised difusioonivoolutihedused kasvavad pöörlemiskiiruse tõstmisel ning hapniku redutseerumise lainealguspotentsiaal erinevatel pöörlemiskiirustel on sama. See viitab sellele, et RDE mõõtmise käigus on katalüsaatormaterjal alusmaterjali (antud juhul GC) pinnale püsima jäänud ning lisaks võib eeldada, et katalüsaatormaterjaliga ei ole toimunud suuri muutusi hapniku redutseerumisprotsessi käigus. Vastavalt joonisele L1a,c,e (Lisad) on näha kõigil dopeerimata süsinikmaterjalidel hapniku redutseerumise eellainet ja tuginedes kirjandusele, on seda eellainet seostatud süsinikmaterjalil olevate hapnikku sisaldavate rühmadega (peamiseltokinooni-tüüpi funktsionaalrühmadega) [34, 41]. Kõigi dopeerimata süsinikmaterjalide puhul oli arvutatud üleminevate elektronide arv kahe ja nelja vahel (vt joonis L1b,d,f, Lisad), mis tähendab, et nendel materjalidel toimub hapniku redutseerumisreaktsioon pigem kaheetapiliselt, moodustades vahesaadusena vesinikperoksiidi. Need tulemused lähevad kokku ka kirjanduses avaldatuga [3, 34, 42].

Seevastu kuulveski meetodil lämmastikuga dopeeritud grafeenoksiidi ja grafeeni korral on näha, et RDE polarisatsioonikõverate puhul on moodustunud selge voolutiheduste platoo (joonis 5c,e), mis viitab hapniku redutseerumisreaktsiooni kulgemisele neljaelektronilise protsessina. Seda kinnitab ka antud töös teostatud Koutecky-Levichi analüüs, mis näitas, et lämmastikuga dopeeritud grafeenoksiidi ja grafeeni (joonis 5d,f) korral oligi üleminevate elektronide arv potentsiaalivahemikus -0,4 V kuni -1,2 V täpselt nelja juures. See on suurem kui dopeerimata materjalide puhul ja viitab selgesti neljaelektronilisele hapniku redutseerumisreaktsioonile. Samas lämmastikuga dopeeritud grafiidi puhul ei ole vastav platoo nii selgelt välja kujunenud (joonis 5a) ning ka üleminevate elektronide arv on positiivsematel potentsiaalidel ligikaudu kolm ning alates potentsiaalist -0.6 V neli. Sellegipoolest saab öelda, et kuulveskis jahvatamine ja pürolüüs koos lämmastiku lähteainega tõstab grafiidi elektrokatalüütilist aktiivsust võrreldes dopeerimata grafiidi tulemustega.

N-dopeeritud süsinikmaterjalide hapniku elektrokeemilise redutseerumise aktiivsuse tõusu on seostatud eelkõige lämmastikuga, kuid seda võivad põhjustada ka materjalis esinevad ebapuhtused, sh mõne metalli, eelkõige mangaani, jäägid [43-46]. Seetõttu on oluline kindlaks määrata, et hapniku redutseerumise aktiivsuse tõus on seotud lämmastiku lisamisega, mitte mingi muu elemendiga [42]. ICP-MS analüüsist selgus, et väike kogus mangaani leidis nii grafeenoksiidis kui ka lämmastikuga dopeeritud grafeenoksiidis (vastavalt 1780 ppm ja 390 ppm), kuid ülejäänud materjalides Mn ei olnud. Kuna dopeerimata grafeenoksiidis sisalduv mangaani hulk oli suurem kui N-dopeeritud GO puhul, võib eeldada, et lämmastikuga

dopeeritud grafeenoksiidi hapniku redutseerumisreaktsiooni aktiivsus tõusis tänu suuremale eripinnale ja lämmastikurühmade olemasolule.

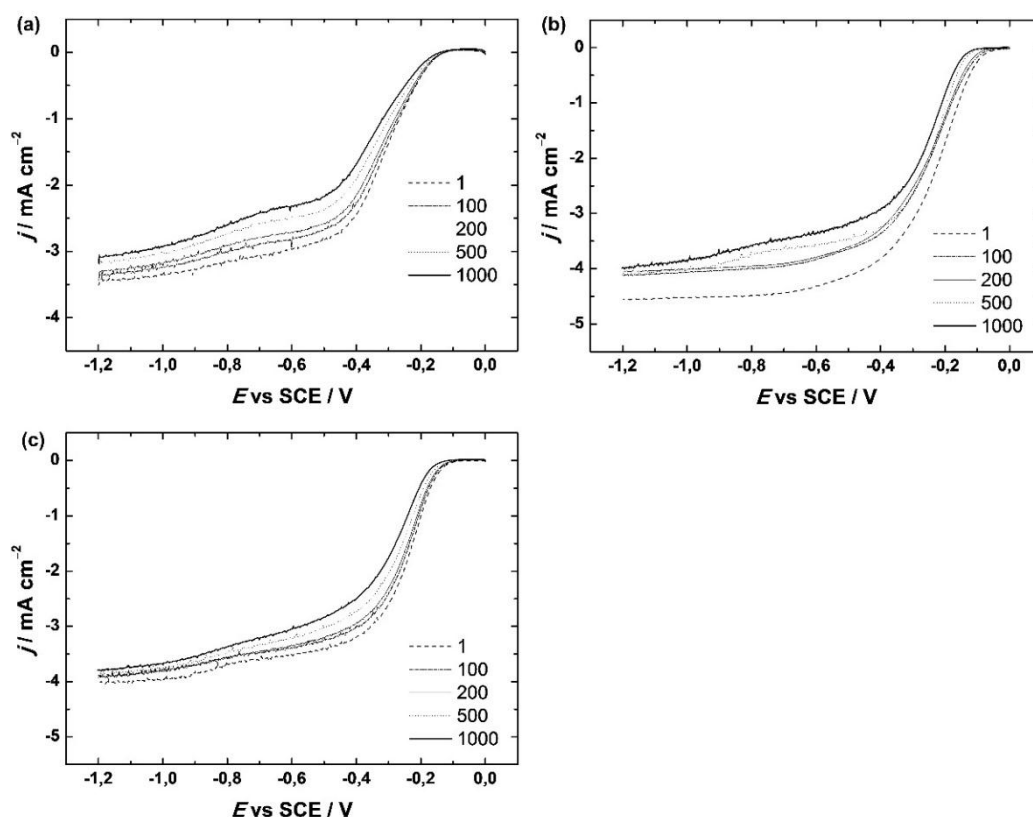
Võrreldes teiste lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalidega, sisaldas N-dopeeritud GO muu hulgas ka grafiitset lämmastikku (tabel 1). Tuginedes kirjandusele on grafiitne ja püridiinne lämmastik olulised hapniku redutseerumisreaktsiooni aktiivsuse tõstmiseks [2]. Kuna N-dopeeritud grafiidis oli XPS uuringute põhjal (tabel 1) lämmastiku kogus kõige suurem, kuid hapniku redutseerumisreaktsioonil aktiivsus kõige madalam, võib oletada, et summaarne lämmastiku sisaldus aktiivsust ei suurenda. Nii N-grafiidis kui ka N-grafeenis sisaldus kolme tüüpi lämmastiku funktsionaalrühmi (tabel 1) ning nende suhteline sisaldus oli mõlema materjali puhul üsna sarnane, kuid N-dopeeritud grafeeni elektrokatalüütiline aktiivsus oli palju kõrgem. Võib oletada, et lämmastikuga dopeeritud grafeeni suurem aktiivsus tuleneb selle materjali suuremast eripinnast.

Kui võrrelda käesolevas töös kasutatud katalüsaatormaterjalide valmistamise meetodit, sh materjalide elektrokatalüütilist aktiivsust hapniku redutseerumisel, kirjanduses avaldatuga, siis võib järeldada, et antud töös kasutatud kuulveskis jahvatamine koos lämmastiku lähteainega ning seejärel pürolüüsamise meetod on tõhusam. Näiteks Vikkisk jt [23] kasutasid lämmastikuga dopeeritud grafeenoksiidi valmistamiseks sama lämmastiku lähteainet nagu käesolevas töös, aga N-dopeeritud GO sünteesimiseks valmistati kõigepealt suspensioon, mis sisaldas süsinikmaterjali (GO), DCDA ja polüvinüülpirrolidooni, millele järgnes materjali pürolüüs kõrgel temperatuuril. Saadud katalüsaatormaterjalis oli lämmastiku sisaldus peaaegu sama nagu käesolevas töös (5 at.% vs 6,5 at.%), aga erinevus oli üleminevate elektronide arvus ($n = 3,5-4$ vs $n = 4$) ning lainealguspotentsiaalis (-0,12 V vs -0,1 V). Seega võib järeldada, et kuivmeetodil kuulveskis jahvatamine ning seejärel materjali pürolüüsamine on heaks meetodiks lämmastikuga dopeeritud katalüsaatormaterjalide valmistamiseks.

3.2.1 Stabiilsustest

Kuigi eelnevalt oli näha, et hapniku redutseerumise lainealguspotentsiaal ei muutunud erinevatel pöörlemiskiirustel, millest järeldati, et katalüsaatormaterjal ei ole eksperimendi käigus GC elektroodilt maha tulnud ja ei ole toimunud muutusi katalüsaatormaterjali endaga redutseerumisprotsessi käigus, on oluline siiski kontrollida lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalide elektrokatalüütilist aktiivsust ka pikemaajalisel perioodil. Sellest tulenevalt viidi N-dopeeritud katalüsaatormaterjalide püsivuse hindamiseks läbi stabiilsustest, mille teostamiseks mõõdeti RDE polarisatsioonikõver enne tsükleerimist ning pärast iga sajandat

potentsiaalitsükli nii, et kokku viidi läbi tuhat potentsiaalitsükli. Jooniselt 6 on näha, et kõikide lämmastikuga dopeeritud materjalide aktiivsus sama pöörlemiskiiruse juures väheneb märgatavalt. Üks põhjus võib olla see, et pikema aja jooksul katalüsaatormaterjal n-ö vananeb, aja jooksul juhtub sellega midagi, mistõttu materjali aktiivsus väheneb. Samuti võib hapniku redutseerumisreaktsiooni aktiivsus väheneda seetõttu, et materjal kulub GC elektroodi pinnalt füüsiliselt maha. Selleks, et katalüsaatormaterjal alussubstraadile paremini haakuks ja seal kauem püsiks, kasutatakse tavaliselt sideainet, näiteks Nafioni [1]. Seetõttu otsustati ka uurida sideaine (Nafioni) mõju lämmastikuga dopeeritud katalüsaatormaterjalile.

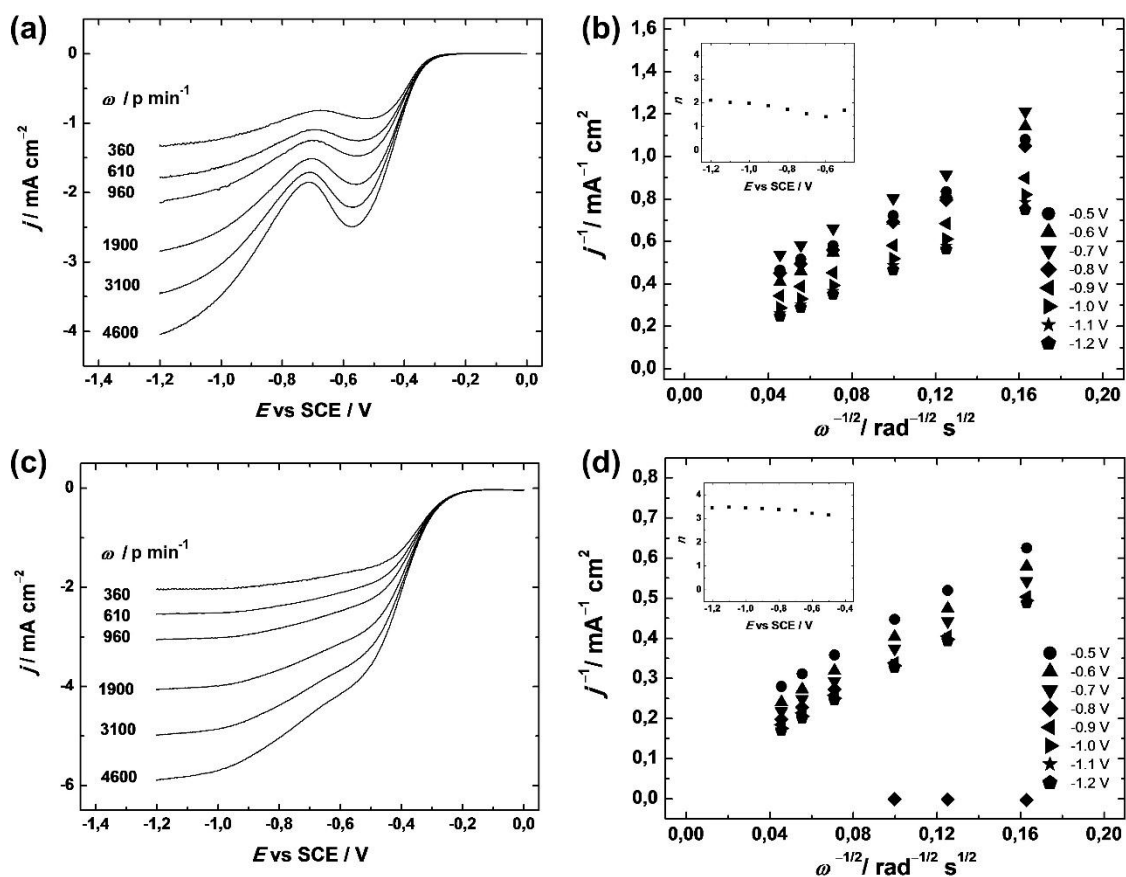


Joonis 6. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad (a) N-grafiidi, (b) N-GO ja (c) N-grafeeni korral. RDE polarisatsioonikõverad on registreeritud hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses kasutades pöörlemiskiirust 960 p min^{-1} ja laotuskiirust 10 mV s^{-1} . RDE polarisatsioonikõverad on registreeritud vastava arvu potentsiaalitsükli järel.

3.2.2 Nafioni mõju katalüsaatori elektrokatalüütilisele aktiivsusele

Selleks, et kütuseelemendis saaks toimuda ionide transport katalüsaatormaterjali aktiivsete tsentrite ja membraani vahel, kasutatakse tavaliselt sideainet (näiteks Nafioni). Sideaine kasutamine toob üldiselt kaasa ka katalüsaatormaterjali parema haakumise pinnale ja suurema

stabiilsuse hapniku redutseerumisreaktsioonil [47]. Kuna ICP-MS tulemused näitasid, et N-dopeeritud grafiit ei sisaldanud mangaani, otsustati sideaine, Nafioni, mõju hinnata nii dopeerimata kui ka dopeeritud N-grafiidi puhul. Huvitaval kombel on dopeerimata grafiidi puhul hapniku redutseerumise aktiivsus sideaine kasutamisel palju väiksem, sh lainealguspotentsiaal negatiivsem, võrreldes Nafionita saadud tulemustega (vt joonis 7a vs joonis L1a, Lisad). Ka kuivmeetodil lämmastikuga dopeeritud grafiidi puhul võrreldes sideaineta tulemustega (joonis 7b,d vs joonis 5 a,b) on näha, et sideaine kasutamine justkui inhibeerib materjali hapniku redutseerumisreaktsiooni aktiivsust. Teadaolevalt on oluline optimeerida Nafioni kogust, aga kuna see ei olnud antud töö eesmärgiks, siis sellega tegeletakse edaspidises uurimistöös. Olgugi, et Nafioni kasutamine katalüsaatormaterjalis inhibeerib hapniku redutseerumisreaktsiooni kiirust, on siiski näha, et lämmastikuga dopeerimine kuulveskis jahvatamisel annab paremaid tulemusi kui enne dopeerimist.



Joonis 7. (a,c) Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad ja (b,d) vastavatest hapniku redutseerumiskõveratest tuletatud Koutecky-Levichi sõltuvused kasutades elektroodide valmistamisel Nafioni: (a,b) grafiidil ja (c,d) N-dopeeritud grafiidil. Polarisatsioonikõverad on registreeritud O_2 -küllastatud 0,1 M KOH lahuses ($\omega = 360\text{--}4600 \text{ p min}^{-1}$, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$). Sisemistel joonistel on näidatud üleminevate elektronide arvu sõltuvus potentsiaalst.

Kokkuvõte

Käesolevas töös kasutati esmakordselt lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalide (grafiit, grafeenoksiid ja grafeen) valmistamiseks kuulveskis jahvatamist koos ditsüaandiamiidi kui lämmastiku lähteainega nn kuivmeetodil, millele järgnes materjalide pürolüüs (800 °C), et uurida hapniku redutseerumist valmistatud katalüsaatormaterjalidel aluselises keskkonnas.

Kõrglahutusega skaneeriva elektronmikroskoopia ja N₂ adsorptsiooni-desorptsiooni tulemustest selgus, et lämmastikuga dopeerimine kuulveski meetodil mõjus süsinikmaterjalidele erinevalt. Näiteks oli N-dopeeritud grafiidi ja GO puhul märgata eripinna suurenemist, samal ajal kui grafeeni korral polnud märkimisväärset erinevust pinnamorfoloogias enne ja pärast kuulveskiga jahvatamist ning lämmastikuga dopeerimist. Röntgenfotoelektronspektroskoopia tulemused kinnitasid, et süsinikmaterjalide lämmastikuga dopeerimine kuulveski meetodil oli edukas. Suurim lämmastiku sisaldus oli N-dopeeritud grafiidis (23,6 at.%), väikseim aga N-dopeeritud grafeenis (0,8 at.%).

Kõik lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalid näitasid kõrgemat elektrokatalüütilist aktiivsust hapniku redutseerumisel kui dopeerimata süsinikmaterjalid. Kui dopeerimata süsinikmaterjalide puhul oli üleminevate elektronide arv kahe ja nelja vahel ning lainealguspotsiaal -0,2 V, siis lämmastikuga dopeeritud grafeenoksiidi ja grafeeni puhul toimus hapniku redutseerumine neljalelektronilise protsessina ning lainealguspotsiaal oli erinevate materjalide puhul vahemikus -0,12 kuni -0,05 V. Töös teostatud induktiivsidestunud plasma massispektromeetria tulemustest selgus, et lämmastikuga dopeeritud grafiidis ja grafeenis pole sees mangaani jääke. Seega võib eeldada, et N-dopeeritud materjalide elektrokatalüütilise aktiivsuse tõus hapniku redutseerumisel on pigem seotud materjalide lämmastiku sisaldusega ja eripinna suurenemisega kuulveskis jahvatamise toimele. Kuivmeetodil N-dopeeritud süsinikmaterjalidega stabiilsustesti tehes selgus aga, et nende katalüsaatormaterjalide puhul vähenes hapniku redutseerumise aktiivsus ajas. Seetõttu otsustati kasutada sideainet (Nafioni) materjalide ettevalmistamisel. Sideainega läbiviidud eksperimentide puhul oli hapniku redutseerumisreaktsiooni aktiivsus madalam kui sideaineta, mis tähendab, et sideaine koguse optimeerimiseks on vaja teostada täiendavaid uuringuid.

Kokkuvõtvalt võib öelda, et käesolevas töös kasutatud lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalide valmistamise meetod on sobilik, et valmistada katalüsaatormaterjale hapniku redutseerumisreaktsiooni jaoks ning kasutatud meetod on ka keskkonnasõbralikum, sest materjalide sünteesil ei pea kasutama (keskkonnale ohtlikke) solvente.

Oxygen reduction on carbon materials doped with nitrogen prepared by ball-milling

Roberta Sibul

Summary

In this work, ball-milling of carbon materials (graphite, graphene oxide and graphene) in the presence of dicyandiamide (DCDA) followed by heat-treatment (at 800 °C) was employed to synthesise N-doped carbons for the oxygen reduction reaction (ORR) in alkaline medium.

Studies of high-resolution scanning electron microscopy (HR-SEM) and N₂ adsorption showed that doping the materials with nitrogen by ball-milling resulted in different surface morphology of the carbon materials. The specific surface area increased in case of nitrogen-doped graphite and graphene oxide, whereas no significant change in the surface morphology of graphene was detected after ball-milling. X-ray photoelectron spectroscopy analysis confirmed that nitrogen-doping of the carbon materials was successful by ball-milling. The highest nitrogen content was found to be in the nitrogen-doped graphite (23.6%) and the lowest one in the nitrogen-doped graphene (0.8%). All nitrogen-doped materials had higher electrocatalytic activity towards the ORR compared to the undoped materials. In case of undoped materials, the number of electrons transferred per O₂ molecule (n) was between two and four and the onset potential for oxygen reduction was -0.2 V. However, the n value was four for N-doped graphene oxide and graphene and the ORR onset potential shifted positive for all the N-doped carbon materials (-0.12 to -0.05 V). Inductively-coupled plasma mass spectrometry showed that N-doped graphite and N-doped graphene did not contain any Mn residues, so it can be assumed that the rise in electrocatalytic activity in N-doped carbon materials is associated with the nitrogen functionalities present in the material and also the increase in the specific surface area occurred after ball-milling. The stability test of N-doped carbon materials showed that the ORR activity of the materials decreased during the time. Therefore the ORR measurements were also performed using of binder (Nafion) in the catalyst preparation. The results showed that using the Nafion resulted in lower electrocatalytic activity for both, undoped and N-doped carbon materials, which indicates that the optimisation of the amount of Nafion is necessary and this will be investigated in the further studies. It is clear that the synthesis of N-doped carbon materials based on ball-milling presented herein is suitable for the preparation of ORR catalysts and it is also more environmental-friendly than conventional methods employing hazardous solvents.

Kasutatud kirjandus

- [1] C. Song, J. Zhang, Electrocatalytic oxygen reduction reaction, in: J. Zhang (Ed.) PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers, Springer, London, 2008, pp. 89-134.
- [2] A. Sarapuu, E. Kibena-Põldsepp, M. Borghei, K. Tammeveski, Electrocatalysis of oxygen reduction on heteroatom-doped nanocarbons and transition metal-nitrogen-carbon catalysts for alkaline membrane fuel cells. *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 776-804.
- [3] D.-W. Wang, D. Su, Heterogeneous nanocarbon materials for oxygen reduction reaction. *Energ. Environ. Sci.* 7 (2014) 576-591.
- [4] A.A. Gewirth, J.A. Varnell, A.M. DiAscro, Nonprecious metal catalysts for oxygen reduction in heterogeneous aqueous systems. *Chem. Rev.* 118 (2018) 2313-2339.
- [5] E. Proietti, F. Jaouen, M. Lefèvre, N. Larouche, J. Tian, J. Herranz, J-P. Dodelet, Iron-based cathode catalyst with enhanced power density in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Nat. Commun.* 2 (2011) 416.
- [6] B. Šljukić, C.E. Banks, R.G. Compton, An overview of the electrochemical reduction of oxygen at carbon-based modified electrodes. *J. Iran. Chem. Soc.* 2 (2005) 1-25.
- [7] W. Xing, G. Yin, J. Zhang, Rotating electrode methods and oxygen reduction electrocatalysts, Elsevier, Amsterdam, 2014.
- [8] Z. Wu, M. Song, J. Wang, X. Liu, Recent progress in nitrogen-doped metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Catalysts* 8 (2018) 196.
- [9] Y. Gogotsi, V. Presser, Carbon Nanomaterials, CRC Press, Boca Raton, 2014.
- [10] V. Georgakilas, K. Spyrou, P. Rudolf, Functionalization of graphene, Wiley-VCH, Weinheim, 2014.
- [11] P. Trogadas, T.F. Fuller, P. Strasser, Carbon as catalyst and support for electrochemical energy conversion. *Carbon* 75 (2014) 5-42.
- [12] E. Yeager, Electrocatalysts for O₂ reduction. *Electrochim. Acta*, 29 (1984) 1527-1537.

- [13] A. Martin, A. Escarpa, Graphene: the cutting-edge interaction between chemistry and electrochemistry. *TrAC Trends Anal. Chem.* 56 (2014) 13-26.
- [14] C. Liu, X. Liu, J. Tan, Q. Wang, H. Wen, C. Zhang, Nitrogen-doped graphene by all-solid-state ball-milling graphite with urea as a high-power lithium ion battery anode. *J. Power Sources* 342 (2017) 157-164.
- [15] A. Bianco, H.-M. Cheng, T. Enoki, Y. Gogotsi, R.H. Hurt, N. Koratkar, T. Kyotani, M. Monthieux, C.R. Park, J.M.D. Tascon, J. Zhang, All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon* 65 (2013) 1-6.
- [16] W.S. Hummers Jr., R.E. Offeman, Preparation of graphite oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1339.
- [17] D.A.C. Brownson, C.E. Banks, *The handbook of graphene electrochemistry*, Springer, London, 2014.
- [18] D.C. Higgins, J.Wu, W. Li, Z. Chen, Cyanamide derived thin film on carbon nanotubes as metal free oxygen reduction reaction electrocatalyst. *Electrochim. Acta.* 59 (2012) 8-13.
- [19] D. Srivastavaa, T. Susi, M. Borghei, L. Kari, Dissociation of oxygen on pristine and nitrogen-doped carbon nanotubes: a spin-polarized density functional study. *RSC Adv.* 4 (2014) 15225-15235.
- [20] S. Ratso, I. Kruusenberg, M. Käärrik, M. Kook, R. Saar, M. Pärs, J. Leis, K. Tammeveski, Highly efficient nitrogen-doped carbide-derived carbon materials for oxygen reduction reaction in alkaline media. *Carbon* 113 (2017) 159-169.
- [21] Z.-H. Sheng, L. Shao, J.-J. Chen, W.-J. Bao, F.-B. Wang, X.-H. Xia, Catalyst-free synthesis of nitrogen-doped graphene via thermal annealing graphite oxide with melamine and its excellent electrocatalysis. *ACS Nano* 5 (2011) 4350-4358.
- [22] L. Dai, Y. Xue, L. Qu, H.-J. Choi, J.-B. Baek, Metal-free catalysts for oxygen reduction reaction. *Chem. Rev.* 115 (2015) 4823-4892.

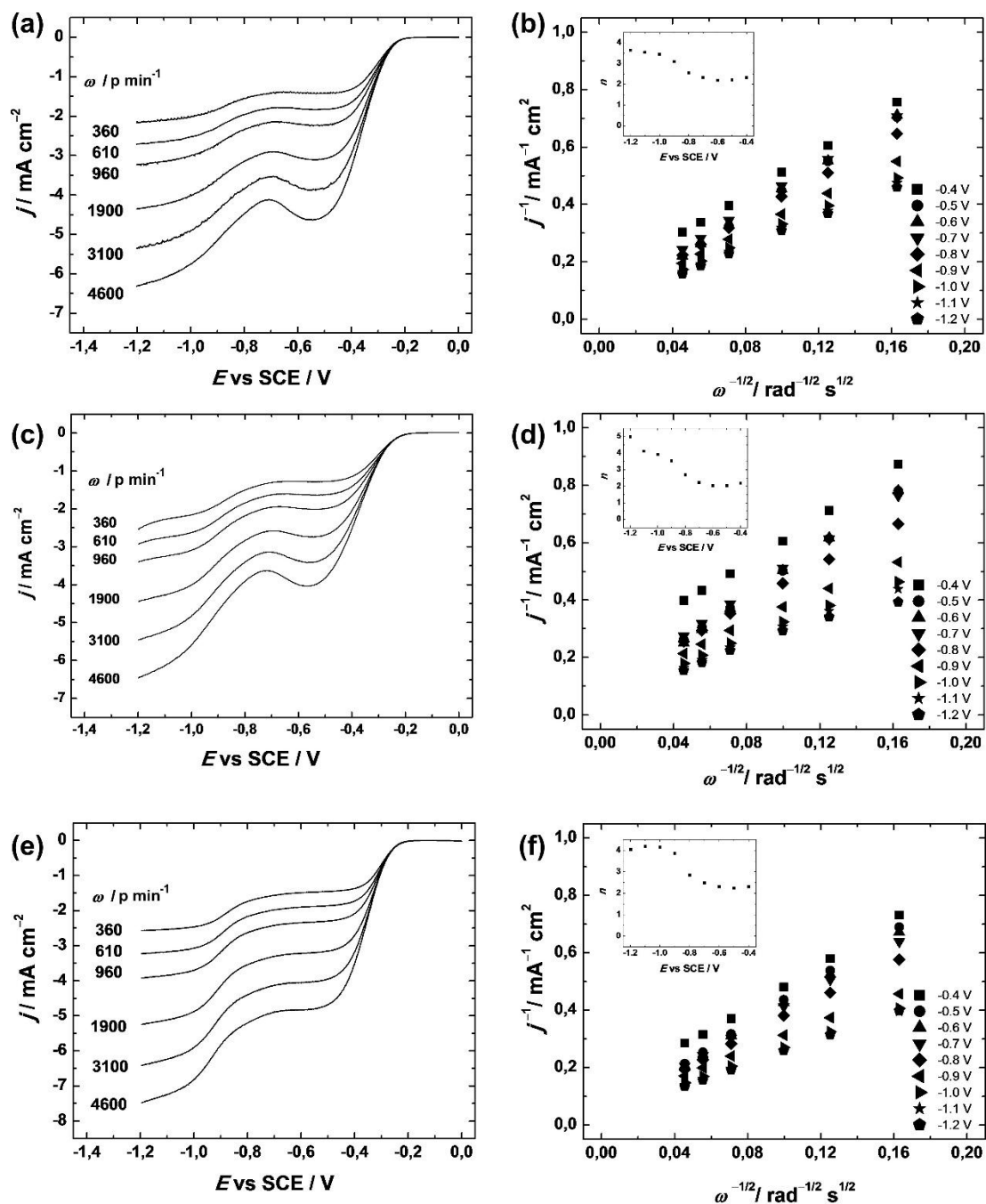
- [23] M. Vikkisk, I. Kruusenberg, U. Joost, E. Shulga, I. Kink, K. Tammeveski, Electrocatalytic oxygen reduction on nitrogen-doped graphene in alkaline media. *Appl. Catal. B Environ.*, 147 (2014) 369-376.
- [24] S. Ratso, I. Kruusenberg, M. Vikkisk, U. Joost, E. Shulga, I. Kink, T. Kallio, K. Tammeveski, Highly active nitrogen-doped few-layer graphene/carbon nanotube composite electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline media. *Carbon* 73 (2014) 361-370.
- [25] H. Lyu, B. Gao, F. He, C. Ding, J. Tang, J.C. Crittenden, Ball-milled carbon nanomaterials for energy and environmental applications. *ACS Sust. Chem. Eng.* 5 (2017) 9568-9585.
- [26] S. Zhuang, E.S. Lee, L. Lei, B.B. Nunna, L. Kuang, W. Zhang, Synthesis of nitrogen-doped graphene catalyst by high-energy wet ball milling for electrochemical systems. *Int. J. Energy Res.* 40 (2016) 2136-2149.
- [27] T. Xing, J. Sunarso, W. Yang, Y. Yin, A.M. Glushenkov, L.H. Li, P.C. Howlett, Y. Chen, Ball milling: a green mechanochemical approach for synthesis of nitrogen doped carbon nanoparticles. *Nanoscale* 5 (2013) 7970-7976.
- [28] J.C. Park, C.H. Choi, Graphene-derived Fe/Co-N-C catalyst in direct methanol fuel cells: Effects of the methanol concentration and ionomer content on cell performance. *J. Power Sources* 358 (2017) 76-84.
- [29] C.H. Choi, H.-K. Lim, M.W. Chung, J.C. Park, H. Shin, H. Kim, S.I. Woo, Long-range electron transfer over graphene-based catalyst for high-performing oxygen reduction reactions: importance of size, N-doping, and metallic impurities. *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 9070-9077.
- [30] I.M. Rocha, O.G. Soares, D.M. Fernandes, C. Freire, J.L. Figueiredo, M.R. Pereira, N-doped carbon nanotubes for the oxygen reduction reaction in alkaline medium: synergistic relationship between pyridinic and quaternary nitrogen. *ChemistrySelect* 10 (2016) 2522-2530.
- [31] O. Soares, R. Rocha, A. Gonçalves, J. Figueiredo, J. Órfão, M. Pereira, Easy method to prepare N-doped carbon nanotubes by ball milling. *Carbon* 91 (2015) 114-121.

- [32] Z. Chen, L. Hou, Y. Cao, Y. Tang, Y. Li, Gram-scale production of B, N co-doped graphene-like carbon for high performance supercapacitor electrodes. *Appl. Surf. Sci.* 435 (2018) 937-944.
- [33] E.-S.M. Duraia, A. Fahami, G.W. Beall, Modifications of graphite and multiwall carbon nanotubes in the presence of urea. *J. Elec. Mater.* 47 (2018) 1176-1182.
- [34] J. Lilloja, E. Kibena-Pöldsepp, M. Merisalu, P. Rauwel, L. Matisen, A. Niilisk, E.S. Cardoso, G. Maia, V. Sammelselg, K. Tammeveski, An oxygen reduction study of graphene-based nanomaterials of different origin. *Catalysts* 6 (2016) 108.
- [35] E. Kibena, M. Mooste, J. Kozlova, M. Marandi, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Surface and electrochemical characterisation of CVD grown graphene sheets. *Electrochem. Commun.* 35 (2013) 26-29.
- [36] G. Wu, A. Santandreu, W. Kellogg, S. Gupta, O. Ogoke, H. Zhang, H.-L. Wang, L. Dai, Carbon nanocomposite catalysts for oxygen reduction and evolution reactions: From nitrogen doping to transition-metal addition. *Nano Energy* 29 (2016) 83-110.
- [37] D. Higgins, P. Zamani, A. Yu, Z. Chen, The application of graphene and its composites in oxygen reduction electrocatalysis: a perspective and review of recent progress. *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 357-390.
- [38] N. Daems, X. Sheng, I.F.J. Vankelecom, P.P. Pescarmona, Metal-free doped carbon materials as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 4085-4110.
- [39] R.E. Davis, G.L. Horvath, C.W. Tobias, The solubility and diffusion coefficient of oxygen in potassium hydroxide solutions. *Electrochim. Acta* 12 (1967) 287-297.
- [40] D.R. Lide, *CRC handbook of physics and chemistry*, CRC Press, Boca Raton, 2001.
- [41] K. Tammeveski, K. Kontturi, R. J. Nichols, R. J. Potter, D. J. Schiffrin, Surface redox catalysis for O₂ reduction on quinone-modified glassy carbon electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 515 (2001) 101-112.
- [42] K. Tammeveski, E. Kibena-Pöldsepp, Electrocatalysis of oxygen reduction on pristine and heteroatom-doped graphene materials, in: K. Wandelt (Ed.) *Encyclopedia of*

interfacial chemistry: Surface science and electrochemistry, 2018, pp. 497-506.

- [43] C.A. Wong, Z. Sofer, M. Kubesova, J. Kucera, S. Matejkova, M. Pumera, Synthetic routes contaminate graphene materials with a whole spectrum of unanticipated metallic elements. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 111 (2014) 13774-13779.
- [44] J. Masa, A. Q. Zhao, W. Xia, Z.Y. Sun, B. Mei, M. Muhler, W. Schuhmann, Trace metal residues promote the activity of supposedly metal-free nitrogen-modified carbon catalysts for the oxygen reduction reaction. *Electrochem. Commun.* 34 (2013) 113-116.
- [45] J. Masa, W. Xia, M. Muhler, W. Schuhmann, On the role of metals in nitrogen-doped carbon electrocatalysts for oxygen reduction. *Angew. Chem.* 35 (2015) 10102-10120.
- [46] R.Q. Ye, J.C. Dong, L.Q. Wang, R. Mendoza-Cruz, Y.L. Li, P.F. An, M.J. Yacaman, M.I. Yakobson, D.L. Chen, J.M. Tour, Manganese deception on graphene and implications in catalysis. *Carbon* 132 (2018) 623-631.
- [47] L. Zeng, T.S. Zhao, High-performance alkaline ionomer for alkaline exchange membrane. *Electrochem. Commun.* 34 (2013) 278-281.

Lisad



Joonis L1. (a,c,e) Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad ja (b,d,f) vastavatest hapniku redutseerumiskõveratest tuletatud Koutecky-Levichi sõltuvused enne kuulveskis jahvatamist ja lämmastikuga dopeerimist (a,b) grafiidil, (c,d) grafeenoksiidil ja (e,f) grafeenil. Polarisatsioonikõverad on registreeritud hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses kasutades erinevaid pöörlemiskiirusi ja laotuskiirust 10 mV s^{-1} . Sisemistel joonistel on näidatud üleminevate elektronide arvu sõltuvus potentsiaalist.

Tänuavaldus

Tänan oma juhendajaid Elo Kibena-Pöldseppa, Sander Ratsot ja Kaido Tammeveskit oskusliku juhendamise eest. Samuti tänan Maido Merisalu, Leonard Matiseni, Mati Kooki, Maike Käärikut, Päärn Paistet, Jaan Leisi ja Väino Sammelselga antud töös kasutatud katalüsaatormaterjalide karakteriseerimiseks vajalike mõõtmiste läbi viimise eest.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Roberta Sibul,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Hapniku redutseerumine kuulveski meetodil valmistatud lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalidel“,

mille juhendajad on Kaido Tammeveski, Elo Kibena-Põldsepp ja Sander Ratso,

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
 - 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
 3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **29.05.2018**